

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭57-176994

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 07 F 15/00  
 B 01 J 31/22  
 31/24  
 C 08 L 83/04

識別記号  
 7311-4H  
 7059-4G  
 7059-4G  
 7019-4J

府内整理番号

⑯ 公開 昭和57年(1982)10月30日  
 発明の数 5  
 審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑯ ヒドロシル化用触媒

⑯ 特 願 昭57-44447  
 ⑯ 出 願 昭57(1982)3月19日  
 優先権主張 ⑯ 1981年3月20日 ⑯ 米国(US)  
 ⑯ 245927  
 ⑯ 1981年3月20日 ⑯ 米国(US)  
 ⑯ 246104  
 ⑯ 発明者 アレン・レイモンド・シードレ  
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
 ト・ポール3エム・センター  
 (番地なし)

⑯ 発明者 フレデリック・ジョセフ・パレ  
 ンスキー  
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
 ト・ポール3エム・センター  
 (番地なし)  
 ⑯ 出願人 ミネソタ・マイニング・アンド  
 マニュファクチャリング・コンパニー  
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
 ト・ポール3エム・センター  
 (番地なし)  
 ⑯ 代理人 弁理士 浅村皓 外4名

明細書

1. 発明の名称

ヒドロシル化用触媒

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) 一般式:  $(L)PtX_2(Y)_z$  及び  $(L)RhX(W)_z$  及び  
 $(L)IrX(W)_z$  を有する単金属性錯体、  
 (b) 一般式:  $(L)(PtX_2)_z(Y)_z$  及び  $(L)[RhX(CO)_z]_z$   
 を有する双金属性錯体、  
 (c) 一般式:  $(L)PtX_2(Y)(Z)$  を有するイオン性  
 錯体、ならびに  
 (d) 一般式:  
 (i)  $H[(PNZ)PtX_2(Q)]_z$ 、  
 (ii)  $[(PNZ)PtX_2(Q)]_z^-$  及び  
 (iii)  $[H(PNZ)PtCl_2(C_2H_4)]_z PtCl_3$   
 を有する単金属性錯体の還元体

(上記各式中、

$L$  は同一の環内に 2 ~ 4 個の環形成窒素原子  
 を有する少なくとも 1 個の 5 員又は 6 員環  
 を含む单一又は縮合複素環式リガンドであ  
 り、

$Y$  は白金原子の一つの配位位置のみを満たす、  
 非荷電単座リガンドであり、  
 $W$  は金属原子の一つ又は二つの配位位置を満  
 たす非荷電リガンドであり、  
 $Z$  は独立して  $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CN$  又は  $SCN$  で  
 あり、  
 $X$  は  $HCl$ 、 $HBr$  又はトリフルオロメタンスル  
 ホン酸銀であり、  
 $Q$  は炭素数 2 ~ 25 の脂肪族的に不飽和のオ  
 レフィンリガンドであり、そして  
 $PNZ$  はフェナジンである。  
 の部類から選ばれる白金、ロジウム及びイリジウ  
 ム系の窒素含有錯化合物。  
 (2) (フェナジン)  $PtCl_2(C_2H_4)$ 、(イミダゾー  
 ル)  $PtCl_2(C_2H_4)$ 、(フェナジン)  $PtCl_2(C_3H_6)$ 、  
 (イミダゾール)  $PtCl_2(C_3H_6)$ 、(ピラジン)  
 $PtCl_2(C_2H_4)$ 、(2,3,5,6- $(CH_3)_4$ ピラジ  
 ン)  $PtCl_2(C_2H_4)$ 、(フェナジン)  $RhCl(CO)_z$ 、  
 (フェナジン)  $RhCl(C_6H_{12})$ 、(フェナジン)  
 $[RhCl(CO)_z]_z$ 、(イミダゾール)  $RhCl(CO)_z$ 、

(キノキサリン)  $\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_{12})$ 、(フェナジン)  $\text{IrCl}(\text{C}_6\text{H}_{12})$ 、(フェナジン)  $\text{IrCl}(\text{CO})_2$  及び (フェナジン-ヨ-オキシド)  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$  からなる群から選ばれる上記(1)の錯化合物。

(3) 特許請求の範囲(1)または(2)に記載された触媒的に有効量の白金、ロジウム又はイリジウムの窒素含有錯体触媒の存在下において、少なくとも1個の硅素-水素結合と、多重結合で結合された少なくとも1対の脂肪族炭素原子との間で反応を起こさせ、所望によつては得られた混合物を加熱し、そして得られた生成物を回収する諸工程を含むことを特徴とするヒドロシル化法。

(4)  $\text{Y}$  が炭素数2~25のオレフィンシリガンド、トリフェニルホスファイン、トリフェニルアルシン、CO 又は  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}$  を表わし、 $\text{W}$  が炭素数が25まであるモノもしくはジオレフイン、又はアルキルもしくはアリールで置換されたモノもしくはジオレオフインであるか、あるいは又 CO であり、そして  $\text{L}$  が環式ジ窒素化合物、キノキサリン化合物又はフェナジン化合物である、

特許請求の範囲(3)に記載の方法。

(5) 付加硬化可能なオルガノシリコーン組成物と、特許請求の範囲(1)または(2)に記載される触媒的に有効量の白金、ロジウム又はイリジウム系窒素含有錯体触媒とを混合し、所望によつては得られた混合物を加熱し、そして得られた生成物を回収する諸工程を含むことを特徴とするヒドロシル化法。

(6)(a) 1個以上の硅素-水素結合を有するオルガノシリコーン化合物、

(b) 多重結合で結合された1対以上の脂肪族炭素原子を有する有機化合物、及び

(c) 特許請求の範囲(1)または(2)に記載される錯化合物から選ばれる、少なくとも1種の触媒量の錯化合物

を含む、付加硬化可能な組成物。

(7) 該有機化合物が、多重結合で結合された1対以上の脂肪族炭素原子を有するポリシロキサンである特許請求の範囲(6)に記載の組成物。

(8)(a) 1個以上の硅素-水素結合を有するオルガノシリコーン組成物、

- (b) 多重結合で結合された1対以上の脂肪族炭素原子を有する有機化合物、及び  
(c) 特許請求の範囲(1)または(2)に記載される、少なくとも1種の触媒量の錯化合物  
の反応生成物を含む付加硬化ずみ組成物。  
(9) 該有機化合物が、多重結合で結合された1対以上の脂肪族炭素原子を有するポリシロキサンである特許請求の範囲(8)に記載の付加硬化ずみ組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 技術分野

本発明は、白金、ロジウム及びイリジウム錯化合物ならびにその製法に関する。他の態様においては、本発明は白金、ロジウム又はイリジウム錯化合物を触媒として用いるヒドロシル化法に関する。ヒドロシル化反応によつて硬化された組成物は成形用に有用である。

#### 背景技術

硬化性のオルガノシリコーン組成物は、触媒の存在下においてヒドロシル化されるが、その反応

は多重結合で結合された1対の脂肪族炭素原子に跨つて硅素-水素結合を付加させることからなるこのタイプの反応は、金属、特に顯著には白金(Pt)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)及びパラジウム(Pd)ならびにこれらの化合物について触媒される。ヒドロシル化反応は、シリコーン物質及びオルガノシランの製造に広く利用されてきた。

白金-含有のヒドロシル化用触媒は当業界で知り、例えば英國特許出願 GB 2,019,426 ドイツ特許第 1,165,028 号ならび米国特許第 2,823,218 号、第 3,814,730 号、第 3,715,334 号、第 3,516,946 号、第 3,474,123 号、第 3,419,593 号、第 3,220,972 号、第 3,188,299 号、第 3,178,464 号及び第 3,159,601 号のうち多くの特許文献に開示されている。これら触媒は、しばしば次のような数多くの欠点一する種の普通の物質の存在下で「触媒毒」に弱いと、有機反応媒質中における溶解性又は分散性

充分でないこと、反応を促進させる作用が不充分なこと、及びこれらの触媒の存在下において、付加硬化可能なオルガノシリコーン組成物が安定性を欠き、良好な可使時間を示さないこと——を有している。

米国特許第3,188,299号には、アルケニルポリシロキサン及びハイドロジエンポリシロキサンの存在下において、その活性を低下又は一時的に抑制するため、白金-含有触媒と共に用いる窒素-含有化合物が開示されている。該特許は有用なリガンドとしてピラジンを開示してはいるが、リガンド対白金の使用割合が本発明のそれよりもかなり大であり、従つて得られる生成物が完全に異なる。

窒素と白金とを含むヒドロシル化触媒を教示する他の特許は、英國特許出願GB 2,019,426A及びドイツ特許第1,165,028号である。後者は、有効なヒドロシル化触媒としてトランス-（ピリジン）-（エチレン） $PtCl_2$ を開示している。英國特許出願GB 2,019,426Aは、一般

式  $A_2PtX_2$  及び  $O_3H_6PtB_2X_2$  (式中、各Aは炭素数1~3のアルキル基1個又は2個で置換されたピリジン環を表わし、各Xはハロゲン原子を表わし、そして各Bは1個もしくは2個のヘテロ原子を有する5員もしくは6員の非置換もしくは置換ヘテロ環式環を表わすか、又は  $B_2$  が一緒に結合した前記の2個の環を表わす) を有するものの中から選ばれる少なくとも1種のハロゲン-白金錯体を含む触媒の存在下に行うことからなる。脂肪族多重結合に窒素-結合水素原子を付加する方法を教示している。しかし、これらの特許はいずれも、本発明者の発見によるポリ窒素含有の單一又は縮合環構造が、付加硬化性のオルガノシリコーン組成物の安定性を高め、可使時間を延長するのに重要なことを開示していない。

ロジウムやイリジウムを含むヒドロシル化用触媒についての研究は、白金に較べるとほとんどなされなかつたに等しい。ロジウム (Rh) の原子価が1である種々のクロロ-ロジウム化合物、特定的には  $[RhCl(CO)_2]_2$  及び  $RhCl(CO)(C_6H_5)_3$  (A.

J. チョーク (Chalk) : J. Organometal. Chem. 21, 207~213頁 (1970年) ]、  
 $(RhCl(C_6H_5)_2)_2$  (米国特許第3,296,291号)、  
 及び  $RhCl(F(C_6H_5)_3)_3$  (米国特許第3,546,266号) がヒドロシル化用触媒として文献に開示されている。単金属性 (monometallic) 及び双金属性 (bimetallic) のピラジン化合物である (ピラジン)  $Rh(CO)_2Cl$  及び (ピラジン)  $Rh_2(CO)_4Cl_2$  が開示されたが (A.L. バルヒ (Balch) ら: J. Organometal. Chem. 169, 97頁 (1979年) )、用途についての記載はされていない。R.N. ハツセルジン (Hasselidne)、R.V. パリッシュ (Parish) 及び D.J. ペリー (Perry) は、  
 $(C_6H_5)_3PF_2Rh(CO)Cl$  がヒドロシル化用触媒としての活性を有するが、イリジウム類似体にはその活性がないことを発見したと J. Chem. Soc. (A) 683頁 (1969年) に報告している。

#### 発明の要旨

要約するならば、本発明の一つの態様においては、ヒドロシル化用触媒として有用な新規な白金、

ロジウム及びイリジウム系の窒素含有錯体が提供される。本発明の別の態様においては、白金-、ロジウム-又はイリジウム-窒素錯体触媒を用いるヒドロシル化法であつて、該触媒が単金属性、双金属性もしくはイオン性錯体であるか、又は単金属性錯体の還元体であり、そして付加硬化可能な組成物であつてよいオルガノシリコーン組成物と、触媒的に有効量の白金-、ロジウム-、又はイリジウム-窒素錯体触媒とを混合し、所望によつては、その反応速度を促進するために得られた混合物を加熱し、そして得られたオルガノシラン又はポリシロキサン生成物を回収することからなるヒドロシル化法が提供される。

本発明の別の態様は、白金-、ロジウム-及びイリジウム-窒素含有錯体ヒドロシル化用触媒に関する。

「単金属性」とは、1分子当たりただ1個の白金、ロジウム、又はイリジウム原子を含む錯体についての表現である。

「双金属性」とは、1分子当たり2個の白金又は

ロジウム原子を含む錯体についての表現である。

「イオン性」とは、例えばニトロメタン及びアセトニトリルのようなある種の溶媒中において解離し、正及び負に荷電した部分を生じる、単金属性の分子と、 $HCl$ 、 $HBr$ 又はトリフルオロメタンスルホン酸の銀塩との錯体についての表現である。

「単金属性還元体」とは、後に詳述する窒素-含有リガンドに電子又は水素原子が付加されている状態の単金属性錯体のことである。

「付加硬化」とは、多重結合で結合された1対以上の脂肪族炭素原子を含む化合物と、1個以上の珪素-水素結合を有する化合物とが反応しあつて架橋結合されたポリマーが形成されるヒドロシル化反応のことである。

「可使時間」とは、硬化可能なオルガノシリコン成分及び触媒を含む組成物を容易に被覆、押し出し、又は他の方法で加工するのに充分な程度に該組成物が流動状態に保たれる時間ということである。

本発明の触媒は、当業界で公知の白金-含有ヒ

ドロシル化用触媒に較べて、いちだんと高度の安定性、反応媒質中におけるいちだんと高められた分散性を有し、活性化温度がいちだんと低く、いちだんと活性な触媒であり、得られる組成物の可使時間はいちだんと長く、そして触媒毒におかされにくい特徴を有している。

#### 発明の細部

本発明のヒドロシル化用触媒は、下記に掲げるタイプ又は部類に属する：

- (a) 単金属性錯体：  $(L)PtX_2(Y)$ 、  $(L)RH(W)_2$  及び  $(L)IrX(W)_2$ 、
  - (b) 双金属性錯体：  $(L)(PtX_2)_2(Y)_2$  及び  $(L)(RhX(CO)_2)_2$ 、
  - (c) イオン性錯体：  $(L)PtX_2(Y)(Z)$ 、ならびに
  - (d) 式：
- (i)  $H((PNZ)PtX_2(Q))_2$ 、
  - (ii)  $((PNZ)PtX_2(Q))_2^-$ 、及び
  - (iii)  $(H(PNZ)PtCl_2(C_2H_4))_3PtCl_3$
- を有する単金属性錯体の還元体  
ただし、上記の式中、

$L$ は、同一環内に2~4個の環形成窒素原子を有する少なくとも1個の5員又は6員環を含む單一又は縮合複素環式リガンドであり、

$Y$ は、白金原子の一つの配位位置のみを満たす非荷電單座リガンド、例えば炭素数25までのオレフィン、アルキルもしくはアリール置換オレフィン、ホスフィン、アルシン、スルフィド、及びアミンであり、

$W$ は、金属原子の一つ又は二つの配位位置を満たす非荷電リガンド、例えば炭素数25までのモノもしくはジオレフィン又はアルキルもしくはアリール置換のモノもしくはジオレフィン、

$X$ は、独立して  $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CN$  又は  $SCN$  であり、

$Z$ は、 $HCl$ 、 $HBr$ 又はトリフルオロメタンスルホン酸の銀塩であり、

$Q$ は、炭素数2~25の脂肪族的に不飽和のオレフィンリガンドであり、そして

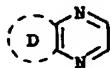
$PNZ$ はフェナジンである。

非荷電單座リガンド $Y$ は、錯体内の中心の白金原子に配位し、一つの配位位置を占める。この $Y$ のは、エチレン、プロピレン、ブチレン、ステレンのようなオレフィンもしくはその置換誘導体であるか、又はトリフェニルホスファイン、トリフェニルアルシン、 $CO$ もしくは $(C_2H_5)_2B$ のようなものであつてよい。

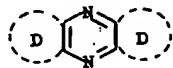
非荷電リガンド $W$ は、錯体内の中心の金属原子に配位し、そして $W$ が $CO$ であるか、エチレン、プロピレン、ブチレンもしくはステレンのようなモノオレフィン又はそれらの置換誘導体である。一つの配位位置を占め、また $W$ が1,5-シクロオクタジエン( $C_8H_8$ )、1,4-シクロヘキサエン( $C_6H_8$ )、もしくはビシクロ[2.2.1]ヘプタジエンのようなジオレフィン又はジオレインの置換誘導体の時には、二つの配位位置を占めることができる。

同一の環内に環形成窒素原子2個を含む環式構造であるのが好ましい單一又は縮合複素環式リガンド $L$ は、1個、2個又は3個の縮合環を有し、

る。同一環内の窒素原子はいかなる位置にあつてもよく、互にパラの位置にある必要はない。2個の環が縮合した環式構造は、



で示すことができ、式中、円で囲まれた記号 D は、ジ窒素複素環と縮合した6員のカルボ環式芳香族環又は複素環式芳香族環を表わす。好ましい種はキノキサリンである。3個の環が縮合したシステム：



にあつては、円で囲まれた記号 D は、それぞれジ窒素複素環と縮合した6員のカルボ環式芳香族又は複素環式芳香族の環を表わす。この例では、フエナジンが好ましい種であり、フエナジンオキシドも有用である。ピラジン以外の單一環タイプの

有用なリガンドは、5員環構造のイミダゾール及び1,2,4-トリアゾールである。ポリ窒素含有の單一又は多核縮合環構造は、従来技術によるヒドロシル化用触媒にまさる安定性と可使時間とを本発明の新規触媒に付与するのに重要な役割を果たす。

上記のような新規触媒の一般的な製造法を次に述べる。

(L)PtX<sub>2</sub>(Q) のタイプ (式中の L, X 及び Q は前記と同義である) の單金属触媒は、水又はメタノールもしくはアセトニトリルのような極性有機溶媒中において、ポリ窒素リガンド L と KPtX<sub>3</sub>(Q) とを 1:1 のモル比で化合させることによつて製造される。溶媒としては、水よりも有機溶媒の方がよい。KPtX<sub>3</sub>(Q) は、当業界で公知の方法 (A. ウオルド (Wold) 及び J. ラフ (Ruff) 編集にかかる「イノーガニック・シンセシス (Inorganic Synthesis)」14, 90 頁, 1973 年マグロー・ヒル社 (McGraw Hill) 発行を参照のこと) で製造され、またポリ窒素-含

有の單一環又は縮合環物質 (上記の L) は市販されている。反応混合物から錯塩が沈殿する。これらのオレフィン錯体は、オレフィンを置換することにより、他の新規な触媒的に活性な組成物に引きつづき変換することができる。例えば、

(L)PtX<sub>2</sub>(Y) 及び (L)(PtX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Y)<sub>2</sub> (式中の L 及び Y は前記と同義であり、Y はジエチルスルファイド、カーボンモノオキシド、トリフェニルホスファイン、トリフェニルアルシン及びステレンから選ばれる中性リガンドである) は、オレフィンを置換することによつて製造できる。オレフィンは、式 R<sub>2</sub>C = CR<sub>2</sub> (式中の各 R は、H、炭素数 20 までのアルキル基、又は環形成炭素数 10 までのアリール基を独立して表わすが、アリール基は 2 個をこえないものとする) を有するものであるのが望ましい。典型的には、(L)PtX<sub>2</sub>(Q) とリガンド Y とをベンゼン、クロロホルム又はアセトニトリルのような非プロトン性有機溶媒中において、1:1 のモル比で化合させ、次に還流温度で加熱する。もし CO を併合させるとすれば、気体であるが故に

過剰に用いる。化合物 (L)(PtX<sub>2</sub>)(Y) は、済過した反応混合物を蒸発させることによつて単離される。

タイプ (L)RhX(W)<sub>2</sub> 及び (L)IrX(W)<sub>2</sub> (式中の L, W 及び X は前記と同義である) の單金属触媒は、ベンゼン、トルエン、メタノール、アセトニトリル、メチレンクロリド又はクロロホルムのような有機溶媒中において、ポリ窒素リガンド L とタイプ (MW<sub>2</sub>X)<sub>2</sub> の二量体とを 2:1 のモル比で化合させることによつて製造される。溶媒としてはメチレンクロリドが好ましい。反応混合物から錯塩を回収する。出発原料の [M (オレフィン)<sub>2</sub>X]<sub>2</sub> (式中の M 及び X は前記と同義である) 及び [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> は市販されている。有用なポリ窒素含有の單一又は縮合環物質 L は、アルドリッヒ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co.) から市販されている。オレフィンは、構造 R<sub>2</sub>C = CR<sub>2</sub> (各 R は、H、炭素数 20 までのアルキル基、環形成炭素数最高で 10、好ましくは 6 のアリール基を独立して表わすが、各炭素原子上の R 基が二つともアリール基であつてはならない) を有するもの

であるのが望ましい。好ましいオレフイン系リガンドは COD である。

Y は 1 個以上の電子供与性窒素原子を含む故、複素環式部分内の少なくとも 2 個の窒素原子が白金原子に結合している、式  $(L)(PtX_2)_2(Y)_2$  で表わされる別の新規な触媒的に活性な双金属性錯体を製造することができる。式  $(L)(PtX_2)_2(Y)_2$  を有するこれらの錯体は、置換反応において式  $(L)PtX_2(Y)$  (各式中の L, X 及び Y は前記と同義である) の錯体と共に共同生成物として形成される。反応混合物中における溶解度が低いので、伊過によつて容易に単離される。

L は 1 個以上の電子供与性窒素原子を含んでゐるので、複素環式リガンド内の少なくとも 2 個の環形成窒素原子がロジウム原子に結合した、式  $L(RhX(CO)_2)_2$  を有する別の新規な触媒的に活性な双金属性の化合物を製造することができる。式  $L(RhX(CO)_2)_2$  を有するこれらの化合物は、L 及び  $[Rh(CO)_2X]_2$  (L 及び X は前記と同義である) を 1 : 1 のモル比で化合させることによつて形成

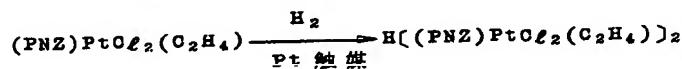
される。これらの化合物は、伊過によつて反応混合物から容易に単離される。

式  $(L)PtX_2(Y)$  を有する錯体から形成される、オニ性錯塩は、ジクロロメタン、ベンゼン又はキサンのような非極性の有機溶媒中で白金化合物とプロトン酸 (例えば HBr もしくは HCl) 又は (例えは  $AgOF_3SO_3$ ) とを化合させることによつて、式  $(L)PtX_2(Y)(Z)$  (式中の L, X 及び Y は前記と同義であり、そして Z は HBr, HCl 又は  $AgOF_3SO_3$  である) の錯体を得る方法で製造される。

ヒドロシル化用触媒の新規な部類には、PNZ フエナジンを表わし、そして X 及び Q が前記と同義である単金属性錯体の還元体も包含される。本発明の単金属性錯体を還元すると、高度の反応性を有する白金錯体が得られ、後述するとおり還元は、電解又は水素、アルカリ金属もしくはシランとの反応によつて達成できる。

これらの錯体及び基は、式  $H[(PNZ)PtX_2(Q)]_2$   $[(PNZ)PtX_2(Q)]_2$  及び  $[H(PNZ)PtOCl_2(O_2H_4)]_3Pt$  (式中の PNZ, X 及び Q は前記と同義である) を

有する。還元体とは、電子又は水素原子の付加によつて、例えは (フェナジン)  $PtOCl_2$  (エチレン) のオリゴマー化された生成物が得られたものを意味する。このように生成された二量体の  $H[(PNZ)PtOCl_2(O_2H_4)]_2$  は、ヒドロシル化用触媒として有用であり、そして前駆体の  $(PNZ)PtOCl_2(O_2H_4)$  よりも反応性に富む触媒である。特定的には、 $H[(PNZ)PtX_2(Q)]_2$  を形成するための単金属性フェナジン白金錯体の還元は、トルエン又は好ましくはジクロロメタンのような非プロトン性溶媒中において、 $PtOCl_2(O_2H_4)_2S$  又は好ましく白金黒のような白金触媒の存在下で、次の化学方程式に従つて達成できる：



$(PNZ)PtX_2(Q)$  の還元は、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムフルオロボレートのような支持電解質の存在下において、アセトニトリル又はジクロロメタンのような極性有機溶媒中で Pt 1 モル当

り約 0.5 フアラデーが消費されるまで電解するとによつても達成される。別法として、ナフタインのようなキャリヤーの存在又は不在下に、アルカリ金属のアマルガム又はアルカリ金属を用いて還元を行うことができる。金属還元に用いられる溶媒は、テトラヒドロフラン又は 1, 2-ジメキシエタンのようなエーテルである。アルカリ金属対白金錯体のモル比は 0.5 ~ 1 であり、それ以上に還元すると分解が起きる。 $(PNZ)PtOCl_2(O_2H_4)$  錯体の場合には、次のような種の反応で還元される：



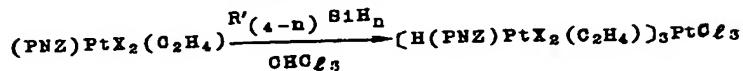
(1) 電解、又は

(2) アルカリ金属アマルガム、又は

(3) アルカリ金属

触媒  $H$  (フェナジン)  $PtOCl_2(O_2H_4)_3PtOCl_3$  を形成するための  $(PNZ)PtX_2(O_2H_4)$  の還元はクロホルム中で行う。適当なリダクタント (reductant) には、タイプ  $R'(4-n)S_1H_n$  (式中 n は 1 ~ 3 の整数であり、R' は炭素数 1 0 まで)

アルキル基、炭素数4までのアルコキシ基、フェニル又はジフェニルである)のトリアルキル、トリアリールー又はトリアルコキシシランが含まれる。好ましい珪素-結合リダクタントは  $(C_6H_5)_3SiH$  又は  $(CH_3O)_3SiH$  である。この際起こる反応は次のように説明できる:



本発明のオルガノシリコーン組成物に含まれる錯体の割合は広範囲に変動しうるが、一般的には共同反応体の重量に対して1~1000重量ppmの白金、ロジウム又はイリジウムとなるのに充分な量が有用である。

付加硬化すなわちヒドロシル化反応により、オルガノシリラン及びポリシロキサンが生じる。本発明の触媒-含有オルガノシリコーン組成物は、低粘度のペーストから膜の強い可塑性のドウ状物質までの範囲に亘って造形できる物質である。成形又は押出しにより、これらの組成物は造形でき、その後硬化処理によつてシリコーン物品をゴム状

態に変換する。そのようにして形成されるゴム状の製品の例にはO-リング、ガスケット及びチューブ類がある。

以下例をあげて本発明の目的及び利点を説明するが、これらの例中に記載される特定の物質及びその量、ならびに他の条件及び細部事項によつて本発明が不當に制約されるものでないことを理解すべきである。

### 例 1

#### 白金-窒素錯体触媒の合成

##### A. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

熱アセトニトリル20mlに溶解した3.3ミリモル(0.60g)のフェナジンを同じ溶媒20ml中に3.3ミリモル(1.28g)のKPtCl<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)を含む溶液に加えた。得られた混濁溶液を室温で24時間放置した。分離した固体を沪過器上に回収し、ジクロロメタン-エタノール溶液を徐々に蒸発させる再結晶法で0.58gの生成物を黄色針状結晶として得た。もとの母液を蒸発させ、同じように残渣を再結晶させて、追加生成物0.32

gを得た。合計収量は0.90g(59%)であつた。分光分析により、生成物が(フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)であることを確認した。赤外スペクトルは単一のPt-Clのストレッチングバンド(stretching band)を示したが、これは生成物がトランス型の立体構造を有することを示すものであつた。同じような方法で、類似のピラジン及びキノキサリン系の白金-窒素錯体を製造した。また、KPtCl<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)を用いて(フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)も製造できた。

上記と同じ一般方法を用い、下記のような錯体触媒を合成し、元素分析によつてそれらの組成を確認した。

表 I

#### 錯体

1. (ピラジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)
2. (キノキサリン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)
3. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>
4. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub>)
5. (フェナジン-ビ-オキシド)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

6. (フェナジン)[PtCl<sub>2</sub>(ステレン)]<sub>2</sub>
  7. [2,3,5,6-(OH)<sub>4</sub>ピラジン]PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)
  8. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)·AgOF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>
  9. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>[S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]
  10. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)·HCl
  11. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>
  12. (フェナジン)[PtCl<sub>2</sub>As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>
  13. (フェナジン)[PtCl<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>
  - B. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)·OF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag
- 熱ベンゼン30mlに溶解した1.0ミリモル(0.47g)の(フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)を同じ溶媒6ml中に1.0ミリモル(0.246g)のトリフルオロメタンスルホン酸銀を含む溶液に加えた。15分後に、黄色の生成物を沪過器上に回収し、ベンゼンで洗浄してから減圧乾燥した。収量0.57g。伝導率の測定及び分光分析の結果、次の生成物の形成されたことがわかつた。
- (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)·OF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag。
- c. (フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)·HCl
- ジクロロメタン中に0.5gの(フェナジン)

$\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  を含む溶液中に無水の塩化水素流を通した。反応混合物を沪過し、沪液を取つておいた。固体物の方はジクロロメタン-エタノール溶液を徐々に蒸発させて再結晶させ、生成物 0.19 g を得た。前記の沪液をヘプタンで処理し、濃縮して固体物を得、同じように再結晶させてさらに 0.15 g の生成物を得た。2 度に得られた各生成物が同一のものであることは、分光分析及び元素分析でわかつたし、表 I の化合物に一致することが確認された。

#### D. (複素環式アミン) $\text{PtCl}_2(\text{CO})$ 錫体

約 0.05 g の量の (アミン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  (ただし、アミンは次の表 II に記載のもの) をパイアルに入れ、ゴムの隔膜でこれを密封した。窒素でパイアルを完全にフラッシングし、シリングを用いて約 1 ml の脱酸素ジクロロメタンを導入した。溶液中に一酸化炭素を徐々に通してオレフインの置換及びカルボニル錫体の形成を行つたが、この工程は黄色の強さの低下を通常伴う。シリングを用いて試料を取出したが、分光分析の結果は相当

する (複素環式アミン)  $\text{PtCl}_2(\text{CO})$  の存在を示し、例えればピラジンを用いた時には、得られた錫体は (ピラジン)  $\text{PtCl}_2(\text{CO})$  であつた。

表 I

ピラジン
キノキサリン
フェナジン
フェナジン- $N$ -オキシド
2, 6-ジメチルピラジン
2, 3, 5, 6-テトラメチルピラジン

#### E. (フェナジン) $\text{PtCl}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 及び (フェナジン) $[\text{PtCl}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$

アセトニトリル 1.0 ml に溶解したトリフェニルホスファイン (0.5 ミリモル、0.13 g) 及び 0.24 g (0.5 ミリモル) の (フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  を 1 夜還流及びかく拌した。熱反応混合物から双金属の触媒 (フェナジン)  $[\text{PtCl}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  が沈殿するので、沪過によつてこれを単離した。収量 0.1 g。単金属の触媒 (PNZ)  $\text{PtCl}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  は沪液中に依然として残るので、沪液を濃縮及び

冷却し、アセトニトリルから再結晶させて 0.18 g の (PNZ)  $\text{PtCl}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  を黄色板状結晶として得た。分光分析により生成物を同定した。

同じようにして、ステレン及びトリフェニルアルシン類似体を製造した。分光分析 (前記の表 I の化合物 4, 6, 11 及び 12 参照) によつてこれらの生成物は同定された。

#### F. (イミダゾール) $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ 及び (1, 2, 4-トリアゾール) $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$

水 1.5 ml 中  $\text{KPtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)$  0.37 g (1 ミリモル) の溶液に、水 3 ml に溶解した 0.068 g (1 ミリモル) のイミダゾールをかく拌下に加えた。所望の (イミダゾール)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  の黄色の微結晶性固体が分離したので、これを沪過器の上に集め、水で洗浄してから減圧乾燥した。収量 0.26 g、融点  $119^\circ \sim 120^\circ$ 。元素分析により、生成物が (イミダゾール)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  であることを確認した。この方法を用いて  $\text{KPtCl}_3(\text{C}_3\text{H}_6)$  から (イミダゾール)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_6)$  を製造できる。

1, 2, 4-トリアゾールを用い、(1, 2,

4-トリアゾール)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  を同じように合成した。収量 0.18 g (50%)。320°C に加熱しても、この化合物は溶融せず、わずかに暗色化したのみであつた。元素分析により、生成物が (1, 2, 4-トリアゾール)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  であると確認した。

#### G. (フェナジン) $\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})$

アセトニトリル 3.0 ml 中に溶解した 1.25 g (2.5 ミリモル) の  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  又は、最低限度の量の温アセトニトリルに溶解した 0.90 g (5.0 ミリモル) のフェナジンを加えた。針状の結晶が橙色溶液から分離し始めた。0.5 時間後、これらの結晶を沪過器に集め、新鮮な溶剤で洗浄してから減圧乾燥した。収量 1.6 g (75%)。分光及び元素分析により、この結晶性物質が (フェナジン)  $\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})$  であることを確認した。

前記の方法に従い、出発原料として  $[\text{RhBr}(\text{COD})]$  又はフェナジン- $N$ -オキシドを用いて (フェナジン)  $\text{RhBr}(\text{C}_8\text{H}_{12})$  及び (フェナジン- $N$ -オキシド)  $\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})$  を製造した。分光分析及び元

累分析でこれらの化合物を確実に同定した。

H. (キノキサリン)  $\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})$

アセトニトリル 2 ml に溶解した 1.66 ミリモルのキノキサリンを同じ溶媒 20 ml に溶解した  $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]_2$  0.41 g (0.83 ミリモル) の溶液に加えた。窒素噴流を用いて混合物を蒸発させて 2 ml とした。残つた溶液を加熱して沸騰させ、そして戻過した。冷却したところ、黄色の結節 (node) として生成物が分離した。生成物を戻過及び減圧乾燥した。収量 0.29 (32%)。分光及び元素分析により、生成物が (キノキサリン)  $\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})$  であることを確実に同定した。

I. (フェナジン)  $\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})$

R. ブルース・キング (Bruce King) 著「オルガノメタリック・シンセシス」 ('Organometallic Synthesis')、1巻 132 頁、ニューヨークのアカデミック・プレス社 (Academic Press) 1965 年発行に開示される方法により、シクロオクタジエン イリジウム(I)クロリド二量体を水和  $\text{IrCl}_3$  から製造した。この粗二量体の試料 0.95

を含んでおり、生成物がシス型の立体配置であることを示していた。

上記方法により、フェナジンの代りにフェナジン-N-オキシドを用いて (フェナジン-N-オキシド)  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$  を製造し、分光及び元素分析によりその同定を行つた。

K. (フェナジン)  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$

フェナジンの量を半分にし、例 J の方法を用いてこの双金属化合物を製造した。橙色の結晶性物質の収量は 0.45 g (79%) であつた。分光及び元素分析により、生成物が (フェナジン)  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  であることを確実に同定した。

L. (イミダゾール)  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$

10 ml のクロロホルム  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  0.19 g (0.5 ミルモル) を溶解した溶液と同じ溶媒 3 ml 中の 0.069 g (1 ミリモル) のイミダゾールに加えた。ヘプタンを用いてこの黄色溶液を疊り点まで希釈し、次いで加熱せずに回転蒸発装置上で濃縮した。(イミダゾール)  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$  の黄色結晶が分離したので、これを戻過器上に集めて減圧

を 25 ml のメチレンクロリドに溶解し、溶液を戻過した。0.51 g (2.8 ミリモル) のフェナジンを加えた。得られた橙色溶液を減圧下に蒸発させて小容量とし、エタノールで希釈した。-20 °C に冷却したところ、0.8 g の赤褐色の固体が分離した。この固体を熱アセトニトリルから再結晶させて 0.20 g のイリジウム錯体を暗褐色の針状結晶として得た。分光及び元素分析により、この生成物が (フェナジン)  $\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})$  であることを確実に同定した。

J. (フェナジン)  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$

ベンゼン 35 ml 中の再昇華  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  0.4 g (1 ミリモル) に 0.36 g (2 ミリモル) のフェナジンを含むベンゼン 10 ml の溶液を滴状添加した。得られた橙色溶液を減圧下に蒸発させて 3 ml となし、ヘキサンで希釈して生成物 0.60 g (80%) を黄色の針状結晶として得た。分光及び元素分析により、生成物が確実に (フェナジン)  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$  であると同定した。赤外スペクトルは 2 本の Rh-カルボニルのストレッチングバンド

乾燥した。収量 0.20 g、融点 77 ~ 80 °C。元素分析により、この生成物が (イミダゾール)  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$  であることを確実に同定した。赤外スペクトルは 2 本の Rh-カルボニルのストレッチングバンドを含み、この生成物がシス型の立体配置を有するものであることを示していた。

イミダゾールに代えて 1,3,4-トリアジンを用い、同じ方法で (1,2,4-トリアジン)  $\text{RhCl}(\text{CO})_2$  の橙色結晶 (融点測定で分解) を製造した。分光及び元素分析でこの生成物を同定した。

M. (フェナジン)  $\text{IrCl}(\text{CO})_2$

アセトニトリル 25 ml に溶解したポリマー性の  $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]$  0.31 g (1 ミリモル) とフェナジン 0.18 g (1 ミリモル) との混合物を還流下に 16 時間かく拌した後戻過した。ヘキサンを用いて戻液を疊り点まで希釈し、次に -20 °C に冷却した。分離した黄色結晶を戻過器上に集めた。ドライアイスで冷却するプローブを備えた昇華装置 (80 °C,  $3 \times 10^{-3}$  mm) 内で加熱することにより、粗生成物から未反応のフェナジンを除いた。

純粋な黄色結晶性生成物の収量 0.075 g、融点 195 °C。分光及び元素分析の結果は、この生成物が(フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  であることを示した。赤外スペクトルには 2 本の Ir - カルボニルのストレッチングバンドが含まれ、生成物がシス型の立体配置であることを示していた。

### 例 2

#### 白金 - 窒素錯体触媒の還元

A. 水素による(フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  の還元  
ジクロロメタン 20 ml に 0.40 g の(フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  を窒素下で溶解して溶液を調製した。白金黒(5 g)を加え、かく拌下の反応混合物中に水素のゆるい流れを 3.5 時間通した。沪過して生成物 0.26 g を暗緑色の固体として得、これをジクロロメタンで洗浄し、吸引乾燥してから減圧下に貯蔵した。分光及び元素分析の結果、生成物が  $[\text{H}(\text{フェナジン})\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$  であることを確実に同定した。

B. (フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  の電気化学的還元

5 ml の脱気すみアセトニトリル(5 A 分子篩で乾燥したもの)をコンデンスした。約 5 分間振とうした後、目の荒いフリットを用いて緑色溶液を沪過して EPR 管に入れた。電子分光分析用の試料を同じように調製した。EPR 及び可視スペクトルによつて  $[(\text{PNZ})\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$  の同定を行つた。カチオンがナトリウムイオンであること以外、この生成物は例 2 B において電気化学的に製造した物質と一致した。

ジメトキシエトン中のナトリウムアマルガム又はテトラヒドロフラン中のナトリウムナフタリドを用いて同じような反応を行つたが、同じような結果が得られた。これらの反応を長時間行うと、緑の色が赤色のフェナジンアニオン基で置換され、最終的には白金鏡が反応容器の壁面に形成される。

### 例 3

#### (フェナジン) $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ とトリフエニルシランとの反応

白金化合物 0.47 g、トリフエニルシラン 0.27 g 及びクロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ ) から新しく蒸留した

本例における電気化学的測定は、慣用の 3 電極法を用いて行つた。4 °C に保たれた、水ジヤケツト付きのセルに、0.1 M のテトラブチルアンモニウムのジクロロメタン溶液に溶解した試料を入れた。溶媒で予備飽和された窒素を用いて溶液の脱酸素処理を行つた。

電流が最初の値の 4 % に低下するまで(フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  の還元を -0.9 V (飽和カロメル参照電極に対して) で行つたが、この時点で白金 1 モル当り 0.49 フアラデーの電気が流れたことになる。シリソジを用いて暗緑色溶液の小試料を窒素充満の EPR 管又は方形キュベットに移し電子分光分析に供した。分光分析により、 $[(\text{フェナジン})\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2^-$  の同定を行つた。カチオンはテトラブチルアンモニウムイオンであつた。

C. 金属ナトリウムによる(フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  の還元

0.047 g の(フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  及び 0.26 g の 0.44 % ナトリウムアマルガムの上に

もの) 2.5 ml の混合物を窒素下において 1.5 分かく拌した後、3 時間放置した。フリット上に微細な黒色の微結晶 0.23 g を集め、新鮮な溶剤で洗い、減圧乾燥した後、窒素下に保存した。分光及び元素分析により、 $[(\text{H}(\text{PNZ})\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4))]_2 - \text{PtCl}_2$  として確実に同定した。

$(\text{PNZ})\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  を還元できると認められたシランには、ほかに 1,1,2-トリメチルジシラン、1,1,1-トリメチルジシラン、ジエトキシシラン、フェニルシラン、ジエチルシラン、オクチルシラン、ペンタメチルジシロキサン及びジフェニルシランがある。

### 例 4

#### ヒドロシリ化反応

A. Pt-N 錯体触媒使用による 1-メチルジクロヘキセンのヒドロシリ化

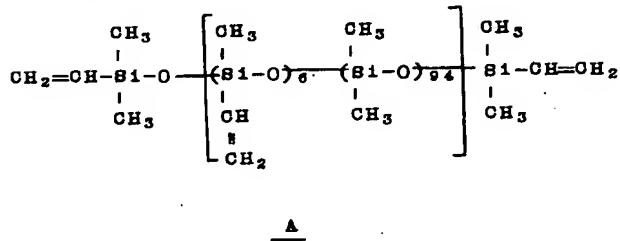
トリクロロシラン 20 ml、クロロホルム 25 ml 1-メチルシクロヘキセン 8.1 g 及び(フェナジン)  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  0.055 g の混合物を窒素下に 6 日間還流及びかく拌した。反応混合物を蒸留し、

## トリクロロシリルメチルシクロヘキサン

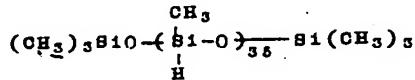
$C_6H_{11}CH_2SiCl_3$  2.2%を得た。生成物は、質量分析及び NMR スペクトルでその特性が確認された。

B. Pt-N 錯体触媒を用いたヒドロシル化による付加硬化

後記の表Ⅲに示す濃度において、いくつかの白金触媒を下記の平均組成 A を有するオリゴマー液中に分散させた：



## オリゴマー組成物 B :



からなる架橋剤を全組成物の 5 重量% の量で加え

触媒	表 III		
	白金濃度*	活性化温 度**	27°Cのゲル化時間***
(フェナジン) $PtCl_2(C_2H_4)$	100	100	0.5
	50	110	3
	10	120	10
(ピリジン) $PtCl_2(C_2H_4)$	100	110	0.2
	50	130	3
(対照)	10	150	4
$PtCl_2(S(C_2H_5)_2)_2$	100	110	0.1
(対照)	50	120	0.5
	10	130	2

\* A の重量に対する値。

\*\* 5 秒以内にゲル化が起きる温度。

\*\*\* 1979年に再認定された ASTM D-2471-71 を採用した場合に、27°Cで剛性ポリマーが形成されるに要する時間。

上記のデータは、(フェナジン)  $PtCl_2(C_2H_4)$  オリゴマー混合物がいちだんと安定であつたこと

た。5秒以内にゲル化(剛性を有するポリマーの形成)が起きる温度(すなわち、活性化温度)を「コフネル・ハイツバンク」("Kofner Heizbank")のホットバー(オーストリアのライヘルト社(Reichert)製)上で測定した。ヒドロシル化によつてオリゴマーの架橋結合が起つり、粘度が急激に増加した。いずれの場合にも、活性の著しい触媒からは剛性に富むポリマーが得られた。結果を表Ⅲに示してあるが、この表から、対照の錯体触媒である(ピリジン)  $PtCl_2(C_2H_4)$  及び  $PtCl_2(S(C_2H_5)_2)_2$  に較べて、(フェナジン)  $PtCl_2(C_2H_4)$  の方が活性化温度が低く、周囲温度におけるゲル化時間が長いことがわかる。このことは、触媒の使用濃度が低い時に特に顕著である。白金は価格が高い故、低濃度で用いることが望ましい。

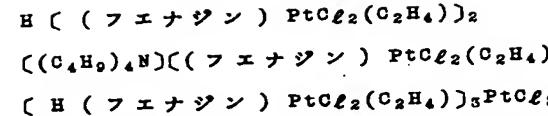
を示している。すなわち、10 ppm の Pt 濃度において、(フェナジン)  $PtCl_2(C_2H_4)$  によるものは、(ピリジン)  $PtCl_2(C_2H_4)$  によるものよりも可使時間が 2.5 倍であるのに、活性化温度が 30°C 低い。低い活性化温度は、熱に対して不安定な基体上において硬化処理を行いたい場合に特に有利である。

上記と同じ一般方法を用い、オリゴマー A 及び B の硬化に下記の錯体が同じような活性を有することが認められた：

表 IV

## 錯体

- (フェナジン)  $PtCl_2(C_2H_4) \cdot AgSO_3CF_3$
- (フェナジン)  $PtCl_2$  (ステレン)
- (フェナジン)  $PtCl_2(C_2H_4) \cdot HCl$
- (フェナジン)  $PtCl_2 S(C_2H_5)_2$
- (キノキサリン)  $PtCl_2(C_2H_4)$
- (ピラジン)  $PtCl_2(C_2H_4)$
- (フェナジン)  $PtCl_2 P(C_6H_5)_3$
- (フェナジンオキシド)  $PtCl_2(C_2H_4)$



例3で製造したH[(フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>及びH<sub>3</sub>[(フェナジン)PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>3</sub>もヒドロシル化用触媒としての活性を有する(100 ppm Ptにおいて)ことが認められた。オリゴマーA及びBに供試錯体をPt 100 ppmの濃度で加え、混合物をかく拌した。ヒドロシル化によつてオリゴマーの架橋結合が生じ、粘度の急激な増加が起つた。

#### c. 造形品

触媒として(Fェナジン)PtCl<sub>2</sub>(エチレン)を用い、上記Bで調製したポリマーをガスケット用の加熱金型(110 °C)に注入した。15分後に固体のゴム状ガスケットを金型から取出した。

#### D. ヒドロシル化反応におけるRh-N錯体の触媒としての利用

後記の表V及びVIに示す2種類のビニル官能シロキサンポリマーであるD及びD'を用い、いくつ

かのロジウム錯体について、ヒドロシル化用触媒としての有用性を評価した。2 mlのジクロロメタンに溶解したロジウム化合物を前記のビニル官能シロキサンに加えてからジクロロメタンを蒸発させて溶液を調製した。典型的なロジウムの濃度は、重量で金属25~50 ppmであつた。触媒を含ませたビニルシロキサン10 mlに対し、0.5 mlのDC-1107(ダウ・コーニング社(Dow Corning Co.)製のポリヒドロシロキサン架橋剤、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>Si(H)O)<sub>3.5</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)を添加し、ゲル化時間(すなわち、1979年に再認定されたASTM D-2471-71で測定する、ゴムの状態に架橋結合されるのに要する時間)を測定した。触媒が効率的であるほど、架橋結合ヒドロシル化反応は急速であり、従つてゲル化時間は短縮される。比較のため、当業界で公知の化合物、すなわち、(COD)RhCl<sub>2</sub>及び(ピリジン)RhCl(COD)を用いた対照実験も行つた。

表 V

実験	(ポリマー-C及びD-D'共に用いた) 触媒	(ppm)	Rh 化時間 (分)	室温ゲル 化時間 (秒)	90°Cでの ゲル化時間 (秒)	90°Cでの ゲル化時間 (秒以下)	ゲル化時間が 5秒の温度 (°C以下)
1.	(フェナジン)RhBr(COD)	25	>250	30	120		
2.	(フェナジン)RhCl(COD) <sub>2</sub>	25	120	13	105		
3.	[(COD)RhCl] <sub>2</sub> *	50	51	17	110		
4.	(ピリジン)RhCl(COD)*	25	130	23	115		

\* 対照

実験2の組成物の室温ゲル化時間は、他の供試組成物のそれと同じ程度であつたが、90 °Cにおけるゲル化時間はきわめて短かく、高められた温度において有効な触媒であることを示した。実験1の組成物の室温ゲル化時間は異常に長く、(フェナジン)RhBr(COD)が長期の可使用時間を必要とする作業に有用であることを示すものであつた。(フェナジン)RhBr(COD)は120 °Cにおいて有効な触媒であつた。

実験7の組成物は、室温できわめて安定であり、しかも105°Cといふ比較的低い温度で活性化できる。

実験7の組成物をガスケット用の加熱金型(110°C)に注入した。15分後に固体のゴム状ガスケットを金型から取出したが、このことはヒドロシル化反応によつて有用な製品が製造されたことを実証するものであつた。

E. ヒドロシル化反応における(ピラジン) $(RhOe(OO)_2)_2$ の触媒としての利用

本明細書の背景技術と題した欄で説明した引例に開示された方法で製造したロジウム錯体の(ピラジン) $(RhOe(OO)_2)_2$ と、2mlのジクロロメタンとを前記のポリマーOで示されるビニル官能シロキサンに加えた後、ジクロロシロキサンを蒸発させて混合物を調製した。ロジウムの濃度は、重量で金属50ppmとした。触媒を含ませたビニルシロキロン10mlに0.5mlのDC-1107(ダウコーニング社製のポリヒドロシロキサン架橋剤、 $(CH_3)_3Si(CH_3Si(H)O)_{3.5}Si(CH_3)_3$ )を加えた。ガ

表 VI

実験	(ポリマーD及びDC-1107と共に用いた)触媒	Rh (ppm)	室温アル化時間 (分)	アル化時間 が5秒の温度 (以下)	
				90°Cでの アル化時間 (秒)	ゲル化時間 (秒)
5.	(フェナジン) $RhOe(OO)_2$	25	85	12	105
6.	(ピラジン) $RhOe(OO)_2$ *	25	80	13	110
7.	(フェナジン) $RhOe(OO)_2$	25	160	10	105
8.	$[(OO)_2RhOe]_2$ *	50	30	10	100

\* 対照

スケットの形にした加熱(110°C)金型の中に組成物を注入した。15分後に固体のゴムのガスケットを金型から取出したが、有用な製品がヒドロシル化反応によつて製造されることの証左であつた。

当業者であれば、本発明の枠及び精神から逸脱することなく、本発明の種々の修正及び変法が可能であることが明らかであろう。また、本発明はここに記載した例示的態様に不当に制約されるものないことを理解すべきである。

代理人 滝 村 隆

外4名

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image  
problems checked, please do not report these problems to  
the IFW Image Problem Mailbox.**